厚生労働省通知一斉試験法 GC/MS 測定条件を用いるデコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）

＜要旨＞　デコンボリューションレポーティングソフトウェア(DRS)は、G1675AA データベース（ポジティブリスト農薬用）を利用すると、厚生労働省 GC/MS 測定条件下（リテンションタイムロッキング使用）で測定したデータをスクリーニングすることを可能にします。DRS は、デコンボリューション及び登録リテンションタイムにより大幅に偽陽性を減らすことができます。また、DRS による簡易的な半定量値は、ある程度の参考値として用いることができます。多種類の残留農薬をはじめとして、農薬混入などに対する危機管理にも対応できるものと期待できます。

Key Words: ポジティブリスト、厚生労働省通知一斉試験法、農薬、デコンボリューションレポーティングソフトウェア(DRS)、スクリーニング、データベース、リテンションタイムロッキング、SIM/Scan 同時取り込み、GC/MS

＊＊＊＊＊＊＊

1. はじめに

ポジティブリスト制が平成 18 年 5 月に施行され、多種類の農薬を一斉に分析できる手法が、厚生労働省から一斉試験法として通知されています。これらの多成分一斉分析では、メソッド作成、キャリブレーション作業、データ解析において、多大な労力と同時に経験も必要になります。特に、データ解析では、食品中に大量に存在する夾雑物により、偽陽性が多く検出され、その確認作業に多くの時間を要します。一方、National Institute of Standards and Technology（NIST）が開発した Automatic Mass spectral Deconvolution and Identification Software（AMDIS）は、デコンボリューション機能及びデータベースを用いて複雑なマトリクスと共に存在する微量の対象成分を自動で検出することができます。AMDIS では、GC/MS データにおいて各 *m/z* のマスクロマトグラムより，同一のリテンションタイム（RT）及び同一の形状を有するピークを単一成分（component)のマススペクトルとして再構築します。Agilent は、その AMDIS を組み込んだデコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）を開発し、通知一斉試験法 GC/MS 測定条件に準拠した農薬データベース（429 成分）を作成しました。

本研究では、厚生労働省通知法に従った条件の下、代表的 7 作物（玄米、大豆、ホウレン草、ジャガイモ、キャベツ、リンゴ、オレンジ）について、DRS を用いる農薬 429 成分のスクリーニングを行い評価しましたので、報告します。

2. 実験方法

前処理及び GC/MS 測定条件は、厚生労働省の通知一斉試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物)」に従いました。

（前処理のフロー図は、アプリケーションノート MS-200709-001「ポジティブリスト対応：代表的 7 作物における農薬 305 成分の回収率」を参照）

試料の作物は、玄米、大豆、ホウレン草、ジャガイモ、キャベツ、リンゴ、オレンジを用いました。

装置: Agilent 6890 GC/5975 inert MSD with 7683 ALS
カラム: DB-5MS 30m, 0.25mm, 0.25µm
注入量: 2µl
注入法: スプリットレス
注入口温度: 250℃
オーブン： 50℃(1min)-25℃/min-125℃(0min)-10℃/min-300℃(10min)
注入口圧力: 8.15psi（定流量モード、リテンションタイムロッキング（RTL）使用、Chlorpyrifos-methyl = 13.443min)
インターフェース温度: 290℃
溶媒待ち時間: 3.2min
イオン源温度: 230℃
チューニング: オートチューン
SIM/Scan 同時取り込み: スキャンレンジ, *m/z* 35-550（サンプリングレート　2^2）；SIM 用のイオン，農薬 111 成分のターゲットイオン及びクオリファイアイオン（1 つ）（ドゥエルタイムは通常値の約半分）
DRS データベース：G1675AA ポジティブリスト農薬用データベース（429 成分）

3. 結果及び考察

Fig.1 に、ホウレン草抽出物のトータルイオンクロマトグラム（TIC）を示しました。強度の大きいピークはホウレン草の夾雑物由来成分で、通常残留農

薬は微小ピークとなります。DRS を用いないで、標準機能でレポートを出力すると 429 成分中 85 成分が検出されました。しかしながら、DRS によりレポートを出力すると 8 成分に絞り込むことができ、さらにマニュアル解析によりビフェニル及びテフルトリンの 2 成分のみの検出が確認できました。このように DRS により、偽陽性を大幅に削減することができました。

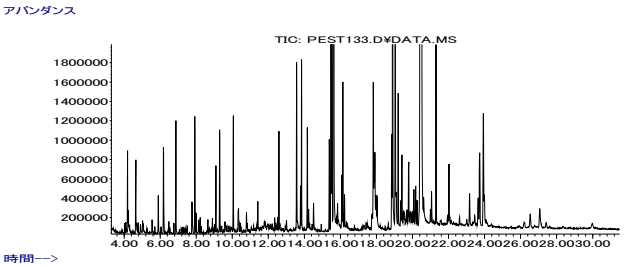

Fig.1 ホウレン草抽出物の TIC

農薬無添加の 7 作物（玄米、大豆、ホウレン草、ジャガイモ、キャベツ、リンゴ、オレンジ）について、DRS を用いた農薬 429 成分のスクリーニングを行いました。Table 1 に、その結果として、スペクトル一致率、リテンションタイム（RT）ずれ幅、DRS による半定量値、標準品による定量値（305 成分）、陽/陰性を示しました。RT については、実験方法で示したように予め RTL により、クロルピリホスメチルのリテンションタイムを 13.443 分にし、各農薬のリテンションタイムをロックしました。マニュアル解析により不検出であることが確認できた農薬は、陽/陰性欄に×を印しました（○は検出を示します）。以上より、一致率が約 45%以下、RT のずれ幅が約 5 秒以上の農薬は、偽陽性の可能性が高いことが分かりました。特に，RT のずれ幅は、陽／陰性の判断に非常に有効でした。また、DRS による簡易的な半定量値は、Table 1 より定量値と比較してある程度の範囲に入っていることから参考値として使用できることが分かりました。

4. まとめ

DRS におけるデコンボリューション及びデータベースに登録されている RT は、偽陽性を減らすのに非常に有効でした。DRS は、約 2 分で自動処理ができ、その結果は信頼性の高いものでした。DRS の半定量値は、ある程度の参考値として用いることができました。多種類の残留農薬をはじめとして、農薬混入などに対する危機管理にも対応できるものと期待できます。

5. 謝辞

前処理作業にご協力いただきました西川計測株式会社殿及び新川電機株式会社殿に、深く感謝いたします。

Table 1　7 作物の DRS による結果

試料	農薬	一致率(%)	RTずれ幅(秒)	DRS半定量(ppm)	定量(ppm)	陽/陰性
	ビフェニル	45	-0.1	0.005	0.001	○
	ジチオピル	67	-0.1	0.005	0.005	○
	エスプロカルブ	42	0.3	0.005	0.003	○
	ペンディメタリン	40	-0.1	<0.005	0.008	○
	トリシクラゾール	72	-3.2	0.010		○
玄米	メプロニル	93	-0.1	0.055	0.039	○
	ピリプロキシフェン	67	0.0	0.015	0.012	○
	エトフェンプロックス	86	-0.1	0.045	0.026	○
	プロメカルブ	43	8.5			×
	スピロキサミン1	44	-5.3			×
	メトリブジン	43	7.9			×
	プロシミドン	68	-0.1	0.015	0.013	○
大豆	アセフェート	40	-1.1			×
	プロメカルブ	41	8.4			×
	メトリブジン	42	7.6			×
	ビフェニル	92	0.2	0.010	0.002	○
	cis-テフルトリン	85	-0.1	0.030	0.012	○
ホウレン草	クロロネブ	44	-1.0			×
	プロメカルブ	39	8.5			×
	キャプタン	41	7.0			×
	アレスリン2	36	-1.6	0.005	0.010	○
ジャガイモ	クロロネブ	43	-0.7			×
	プロメカルブ	39	9.0			×
	メトリブジン	40	-3.5			×
	ジフェニルアミン	36	0.3	0.005	0.002	○
キャベツ	プロメカルブ	40	8.6			×
	キャプタン	37	6.7			×
	クロルピリホス	73	0.5	0.015	0.044	○
	シプロジニル	96	0.7	0.085	0.052	○
	クレソキシムメチル	69	0.5	0.010	0.016	○
	フルアクリピリム	68	0.4	0.010	0.026	○
リンゴ	トリフロキシストロビン	38	0.7	0.005	0.013	○
	プロパルギット	70	2.4	0.170	0.231	○
	ビフェントリン	45	0.2	0.005	0.003	○
	クロロネブ	40	-0.2			×
	プロメカルブ	45	9.0			×
	アミトロール	59	6.4	0.025		○
	ビフェニル	82	0.2	0.005	0.003	○
	チアベンダゾール	97	-1.9	0.805		○
オレンジ	イマザリル	96	-0.3	1.095		○
	ピリプロキシフェン	79	-0.1	0.025	0.012	○
	XMC	49	3.4			×
	キャプタン	37	6.8			×
	オキサジキシル	35	-1.8			×
	クロロネブ	40	-0.8			×
	プロメカルブ	38	8.7			×

【GCMS-200808NK-002】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp